コーヒー飲料の加熱処理による香気変化

熊沢賢二*・増田秀樹*・西村 修*・平石真也*

Change in Flavor of Coffee Drink during Heating

Kenji KUMAZAWA*, Hideki MASUDA*, Osamu NISHIMURA* and Shinya HIRAISHI*

* Ogawa & Company, Ltd., 1-2 Taiheidai, Shoocho, Katsuta-gun, Okayama, 709-43

We have investigated the changes in flavor of a coffee drink during sterilization heating. Gas chromatography-Olfactometry (GC-O) revealed that five potent aroma compounds (2-furfurylthiol, methional, 3-mercapto-3-methylbutyl formate, β -damascenone, and skatole) made significant contributions to the difference between heating and non-heating. Furthermore, the behavior of these five aroma compounds was studied in detail using a model system. The residual ratios for these compounds after heating were 0.3-79.0%. Especially, the three sulfur compounds showed low ratios (2-furfurylthiol: 3.6%, methional: 26.0%, 3-mercapto-3-methylbutyl formate: 0.3%). The volatile compounds obtained from 2-furfurylthiol, methional, and 3-mercapto-3-methylbutyl formate after heating included difurfuryl disulfide, which was accompanied by 2-furfural and 2-furfuryl alcohol, dimethyl disulfide, and 3-mercapto-3-methylbutanol, respectively. These results suggested that potent aroma compounds in a coffee drink were changed by oxidation, thermal degradation, and/or hydrolysis during heating.

(Received Jul. 14, 1997; Accepted Oct. 3, 1997)

コーヒーは世界的に親しまれている飲料であり、焙煎コーヒー豆を熱水抽出して速やかに味わうのが最も一般的な飲用形態である。コーヒー香気の善し悪しは主に焙煎豆の品質に起因している。従って、焙煎時の香気や焙煎後、保存中の香気変化について多数の研究が行われている¹⁾²⁾。また、焙煎豆からの抽出液（いわゆるコーヒー）の香気についても多くの報告例がある³⁾。

一方、日本では製造技術の発達やライフスタイルの変化により、焙煎豆からの抽出液を缶に充填したコーヒー飲料（いわゆる缶コーヒー）が開発され、その需要は年々増加の一途をたどっている。コーヒー飲料の多くは乳や糖類を加えているため、缶に充填後、高温条件下での加熱殺菌が行われている。加熱殺菌は一般に、120～125℃、20～40分間行われており⁴⁾、その結果、コーヒー飲料の香気に対して大きな影響を与えている。しかし、加熱処理前と処理後の香気の差についての報告例はない。

食品の香気成分は揮発性のため、ガスクロマトグラ

フィー（GC）およびガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー（GC-MS）を用いた成分分析法が最も有効である。各香気成分の含有量はこれらの方法で求めることができる。しかし、これら成分の食品香気に対する寄与度は含有量のみでは明らかにできず、対応する閾値も考え合わせる必要がある。Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) は、ガスクロマトグラフィー-オルファクトメトリー（GC-O）の一方法であり、各香気成分の Flavor Dilution (FD)-ファクターを求めることにより、香気に対する寄与度を明らかにすることを可能にした⁵⁾。HOLSCHER らおよび SEMMELROCH らはこの手法を用いることにより、800以上のコーヒー香気成分⁶⁾のうち、大きく寄与している成分数は、それぞれ約60⁷⁾および約30⁸⁾と報告している。また、FD-ファクターを用いた焙煎豆とコーヒー抽出液との香気の差についての報告もある⁹⁾¹⁰⁾。

本研究は加熱処理することによって変化したコーヒー飲料の香気成分をFD-ファクターを用いて明らかにし

* 小川香料株式会社素材研究所（〒709-43 岡山県勝田郡勝央町太平台 1-2）

ようにしたものである。

実験方法

1. コーヒー飲料の調製

焙煎コーヒー豆（アラビカ種，L 値 23.0）58.0 g を約 600 ml の熱水（約 97℃，脱イオン水）でペーパードリッ プ法により抽出し，氷水で冷却することにより抽出液を得た。抽出液を冷却した後，炭酸水素ナトリウム（0.6 g），シュガーエステル P-1570（0.3 g：三菱化学フーズ株式会社製），グラニュー糖（58.0 g），牛乳（100.0 g）を加え，脱イオン水で全容を 1 000 ml としコーヒー飲料とした（pH 6.5，Bx. 8.0）。このコーヒー飲料を 190 ml ずつ 6 本の缶に充填後密封した。次いで，これらのうち 3 本は 123℃，20 分間の加熱処理を行い，その後直ちに氷水にて冷却した。

2. 香気成分の分離および濃縮

各コーヒー飲料 570 ml（190 ml×3）を 3 l 容の丸底フラスコに入れ，50℃ に加温し，ロータリーエバポレーターにて 1 時間減圧水蒸気蒸留（65–69 mmHg）を行った。次いで，留出液を 150 ml（50 ml×3 回）のジクロロメタンで抽出し，無水硫酸ナトリウムにて乾燥後，減圧濃縮することにより，香気濃縮物 0.1 ml を得た。

3. FD-クロマトグラムの作成

2. の方法で得られた香気濃縮物はジクロロメタンにより 100 倍，1 000 倍，10 000 倍と順次希釈した。各々の希釈液中の香気成分は，GC-O により分析し FD-ファクターを測定した。FD-クロマトグラムの横軸には GC における香気成分の保持時間を，縦軸には各香気成分の FD-ファクターを表示した。

4. モデル系での香気寄与成分の変化

各香気寄与成分（2-furfurylthiol, methional, 3-mercapto-3-methylbutyl formate, β -damascenone および skatole）についてそれぞれ単独で 5 ppm 含む 2 種類の水溶液（蒸留水を使用）を調製した後，炭酸水素ナトリウムにて pH 6.8 にした。これを，加熱未処理用と加熱処理用の 2 種類に分けて缶に充填後密封した。加熱処理は 123℃，20 分間の条件で行った。加熱未処理と処理後の試料 100 ml をそれぞれジクロロメタンにて抽出した。抽出液には内部標準物質として methyl undecanoate を 1 mg 添加した。次いで無水硫酸ナトリウムで乾燥後，濃縮し分析試料とした。香気寄与成分あるいは加熱処理して得られた揮発性成分は GC により定量した。各成分の定量値より，加熱未処理に対する加熱処理後の香気寄与成分の残存率，あるいは加熱処理して得

られた成分の収率を算出した。

5. GC

装置：Hewlett-Packard 社製 5890 SERIES II
カラム：DB-WAX（60 m×0.25 mm i.d.，膜厚 0.25 μ m）
オープン温度：80℃～210℃（3℃/min）
キャリアガス：ヘリウム（流速：1 ml/min）
スプリット比：1：50
注入口および検出器温度：250℃
検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

6. GC-MS

装置：Hewlett-Packard 社製 5890 SERIES II（GC），Hewlett-Packard 社製 5972（MS），カラム，キャリアガス，および温度は 5. と同一の条件とした。MS はイオン化電圧 70 eV にて測定した。

7. GC-O

装置：Hewlett-Packard 社製 5890
カラム：DB-WAX（30 m×0.53 mm i.d.，膜厚 1 μ m）
オープン温度：80℃～210℃（3℃/min）
キャリアガス：ヘリウム（流速：4.4 ml/min）
注入口温度：250℃（スプリットレス）
検出器：熱伝導度検出器（TCD）
検出器温度：230℃

検出器の出口にガラス製のにおい嗅ぎ装置を接続した。におい嗅ぎ装置は検出器から溶出するにおい成分の滞留を防ぐためにリボンヒーターにて加温し，さらに約 100 ml/min の空気を流した。

8. 成分の同定

成分同定は測定成分のにおいの特徴，GC における保持時間，およびマススペクトルを，標準物質のそれらと比較することにより行った。

実験結果および考察

1. ガスクロマトグラムによる比較

コーヒー飲料を加熱処理したものは，加熱未処理のものに比べて，ロースト感，焙煎豆感の低下が感じられた。また，それぞれを減圧水蒸気蒸留することにより得られた各香気濃縮物についても，同様の違いが感じられた。Fig. 1 には減圧水蒸気蒸留後の香気濃縮物（加熱処理前と処理後）のガスクロマトグラムを示す。ガスクロマトグラムの面積パーセントの比較より，加熱処理前に 2.9% 含まれていた 2-furfuryl acetate（ピーク No. 33）は，加熱処理により著しく減少し痕跡量となることが明らかになった。一方，2-furfuryl alcohol（ピーク No. 38），および acetone（ピーク No. 1）は加熱処理により

Fig. 1 Gas chromatograms of aroma concentrates of coffee drinks before and after heating

それぞれ3.3%, 1.6%増加することが明らかになった。しかし、これらの成分は閾値が高いため香気変化に与える影響は少ないと推定される。その他の成分については加熱処理前と処理後とで著しい差は見られなかった。

2. FD-クロマトグラムによる比較

Fig. 2に加熱処理前および同処理後のFD-クロマトグラムを示す。加熱処理前のクロマトグラムからFD-ファクターが100以上の高い値を示す23のピークが確認された。同様に加熱処理後のクロマトグラムから20のピークが確認された。これらのピークに含まれる成分はコーヒー飲料の香気に大きく寄与しているものと推定される。しかし、これらの香調は、殆どがFig. 1に示された成分のそれとは異なっていることが判明した。従って、Fig. 1のガスクロマトグラム上ではピークとして検出が困難な極微量の成分、あるいは他のピークと重なっている成分が存在している可能性が考えられる。そこで、加熱処理前と処理後のFD-ファクターを比較した結果、FD-ファクターの値が減少しているピークが確認された。1. で用いた試料をさらに濃縮後GC-MSを測定し、5ピークについては2-furfurylthiol (ピーク No. 1), methional (ピーク No. 2), 3-mercapto-3-methylbutyl formate (ピーク No. 3), β -damascenone (ピーク No. 4) および skatole (ピーク No. 5) と同定した。こ

れら5成分はFig. 1のガスクロマトグラム上ではピークとして検出されておらず、コーヒー飲料中での存在量は微量である。しかしながら、Table 1に示すように閾値が低いため、加熱処理によりコーヒー飲料の香気変化に大きく影響を与えるものと推定される。また、2-furfurylthiolは焙煎豆からの抽出液(いわゆるコーヒー)様の香気を伴ったロースト臭、methionalは調理したポテト様の香気、および3-mercapto-3-methylbutyl formateは焙煎豆様の香気を伴ったロースト臭を有していた。さらに、本研究で同定した5成分は、焙煎豆および焙煎豆からの抽出液の寄与成分として確認されている⁷⁾⁸⁾¹⁴⁾ことも考え合わせると、加熱処理によるコーヒー飲料の香気変化は、FD-ファクターの大きい、即ちコーヒー香気に対して高い寄与度を有するこれらの微量成分の減少が大きな要因であると推定された。

3. モデル系での香気寄与成分の変化

2. で示した5種類の香気寄与成分を各々単独で含む5種類の水溶液を加熱処理し、これら寄与成分の加熱処理前に対する加熱処理後の残存率を測定した(Fig. 3)。とりわけ、2-furfurylthiol, methional, 3-mercapto-3-methylbutyl formateの残存率は、各々3.6%, 26.0%, 0.3%と低く、熱に対して不安定な成分であることが確認された。さらに、これら3成分については上記の加熱処

Fig. 2 FD-chromatograms of aroma concentrates of coffee drinks before and after heating

1, 2-furfurylthiol ; 2, methional ; 3, 3-mercapto-3-methylbutyl formate ; 4, β -damascenone ; 5, skatole.

Table 1 Odor thresholds and odor descriptions of potent aroma compounds identified in coffee drink

Odorant	Odor description	Threshold (ppb)
2-furfurylthiol	roasty, coffee-like	0.005 ⁽¹⁾
Methional	cooked potato-like	0.2 ⁽¹⁾
3-mercapto-3-methylbutyl formate	roasted coffee been-like	0.002 ⁽²⁾
β -damascenone	sweet, honey-like	0.002 ⁽¹⁾
Skatole	animal-like	0.56 ⁽³⁾

理で変化した成分のうち、ガスクロマトグラム上で確認できた成分を同定した (Fig. 4). difurfuryl disulfide は 2-furfurylthiol のチオール基が酸化された結果、生成したと考えられる。methanethiol は methional の熱分解により生成すると報告されている¹⁵⁾。しかし、本研究では metanethiol が検出されず、熱分解により生成した methanethiol がさらに酸化されたと考えられる dimethyl disulfide が検出された。3-mercapto-3-methylbutanol は 3-mercapto-3-methylbutyl formate のエステル基の加水分解により生じたと推定される。3-mercapto-3-methylbutanol は 2-furfurylthiol と同様、チオール基を有するが、ジスルフィド体は得られなかった。これは、三級チオール基の酸化反応は一級

チオール基のそれと比較して起こりにくかった結果と考えられる。加熱処理後に生じた成分の収率は 3-mercapto-3-methylbutanol を除いて低い値となった。本研究では揮発性成分に着目したため、加熱処理により生成した不揮発性成分については未検討である。また分析試料の濃縮の際にジクロロメタンより沸点の低い成分は揮散した可能性がある。以上、モデル系での寄与成分の変化について報告したが、多成分の混合物であるコーヒー飲料中ではより多くの反応が香気の変化に関与していると考えられる。

要 約

コーヒー飲料の加熱処理による香気変化について検討

Fig. 3 Residual ratios of potent aroma compounds after heating in model system

Fig. 4 Volatile compounds obtained from sulfur compounds after heating in model system

し、以下の結果を得た。

1) ガスクロマトグラムでは、furfuryl acetate 以外に顕著な差は認められず、コーヒー飲料の加熱処理による香気変化に大きく関与する成分は見いだせなかった。

2) FD-クロマトグラムで、加熱処理により減少する 2-furfurylthiol, methional, 3-mercapto-3-methylbutyl formate, β-damascenone および skatole の 5 成分を見いだした。これらの香調および閾値を考え合わせた結果、コーヒー飲料の加熱処理による香気変化に、これら 5 つの香気寄与成分の減少が大きく関与していると推定した。

3) 上記香気寄与成分を含むモデル実験から、コーヒー飲料中の香気寄与成分は加熱処理により一般に、酸化、熱分解、あるいは加水分解反応が起こった結果、減少すると考えられる。

文 献

- 1) TRESSL, R.: Thermal Generation of Aromas, Ed., PARLIMET, T.H., MCGORRIN, R.J., and Ho, C. T., (ACS Symposium Series 409, Washington, DC) p. 285 (1989).
- 2) HOLSCHER, W. and STEINHART, H.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **195**, 33 (1992).
- 3) WADA, K., SASAKI, H., SHIMODA, M. and OSAJIMA, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 1753 (1987).
- 4) 森 光圀: コーヒーとお茶の現況と展望 (工業技術会, 東京) p. 124 (1989).
- 5) ULLRICH, F. and GROSCH, W.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **184**, 277 (1987).
- 6) MAARSE, H., VISSCHER, C.A., WILLEMSSENS, L.C. and NIJSSEN, L.M.: Volatile Compounds in Food, Qualitative and Quantitative Data, Supplement 5, (TNO Nutrition and Food Research, The Netherlands) p. 152 (1994).
- 7) HOLSCHER, W. and STEINHART, H.: Thermally Generated Flavors, Ed., PARLIMET, T.H., MORELLO, M.J. and MCGORRIN, R.J., (ACS Symposium Series 543, Washington, DC) p. 206 (1992).
- 8) SEMMELROCH, P. and GROSCH, W.: *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 537 (1996).

-
- 9) BLANK, I., SEN, A. and GROSCH, W. : *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **195**, 239 (1992).
- 10) SEMMELROCH, P. and GROSCH, W. : *Lebensm. Wiss. Technol.*, **28**, 310 (1995).
- 11) LEFFINGWELL, J.C. and LEFFINGWELL, D. : *Perfumer & Flavorist*, **16**, 1 (1991).
- 12) HOLSCHER, W., VITZTHUM, O.G. and STEINHART, H. : *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 655 (1992).
- 13) DEVOS, M., PATTE, F., ROUAULT, J., LAFFORT, P. and VAN GEMERT, L.J. : Standardized Human Olfactory Thresholds, (IRL PRESS, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo) p. 113 (1990).
- 14) HOLSCHER, W., VITZTHUM, O.G. and STEINHART, H. : *Café, Cacao, Thé*, **34**, 205 (1990).
- 15) TRESSL, R., HELAK, B., MARTIN, N. and KERSTEN, E. : Thermal Generation of Aromas, Ed., PARLIMET, T.H., MCGORRIN, R.J., and HO, C.T., (ACS Symposium Series **409**, Washington, DC) p. 156 (1989).
- (平成9年7月14日受付, 平成9年10月3日受理)
-